

(51)

Int. Cl.:

C 09 j, 3/00

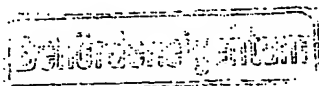
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 22 i 2, 3/00



(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

# Offenlegungsschrift 2 316 614

Aktenzeichen: P 23 16 614.5

Anmeldetag: 3. April 1973

Offenlegungstag: 18. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 3. April 1972

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 240502

(54)

Bezeichnung: Schmelzkleber, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Esso Research and Engineering Co., Linden, N.J. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Hoepfener, A.;  
Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte,  
6230 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt: Bartz, Kenneth W., Baytown, Tex.; Higgins, John J., Westfield; Berejka,  
Anthony J., Cranford; N.J.; DiCresce, Amerigo J.,  
Houston, Tex. (V. St. A.)

BEST AVAILABLE COPY

DT 2316614

2316614

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED HOEPFNER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

[3. April 1973

623 FRANKFURT AM MAIN-HOCHST  
ADELONSTRASSE 50

Unsere Nr. 18 613

Esso Research and Engineering Company  
Linden, N.J., V.St.A.

Schmelzkleber, Verfahren zu seiner Herstellung und  
seine Verwendung.

---

Vorliegende Erfindung betrifft Klebstoffe, insbesondere die Klasse von Klebstoffen, die als Schmelzkleber (Heißschmelzklebstoffe, "hot-melts") bekannt sind. Thermoplastische Klebstoffe oder Schmelzkleber erfreuen sich einer stetig ansteigenden Benutzung für viele industrielle Anwendungen. Diese Kleber sind feste oder halbfeste Kombinationen von filmbildenden Harzen, klebrigmachenden Harzen, kautschukartigen Polymeren, Weichmachern, Wachsen und ähnlichen Stoffen, die zur Klebstoffzusammensetzung zugegeben werden, um ihr verschiedene Eigenschaften zu verleihen.

Klebebindungen aus Schmelzklebern sind besonders brauchbar, weil sie 1) 100%-ig feste Materialien sind und 2) auf einfache Weise durch Kühlung schnell zähe Klebebindungen bilden,

309842/1098

ORIGINAL INSPECTED

2316614

d.h. es brauchen keine Lösungsmittel verdampft werden, usw. Es können Schmelzkleber hergestellt werden, die in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung gute Klebrigkeit, hohe Bindefestigkeit, gute Flexibilität, gute Eigenschaften bei niedriger Temperatur und gute Beständigkeit gegenüber der Umgebung und dergl. aufweisen.

Eine typische Klasse von Schmelzklebern verwendet Polyolefin-Polymere als Grund- oder Trägermaterial. Das Polyolefin-Grundmaterial ist gewöhnlich mit anderen Polymeren und Copolymeren, klebrigmachenden Harzen sowie mit Modifizierungsmittel und Additiven vermischt. In der Regel ist der Polyolefin-Grundstoff Polypropylen (entweder ataktisches oder kristallines oder beides) oder Polyäthylen.

Trotz des gewaltigen Aufschwungs in der Verwendung von Schmelzklebern und der Vorteile, die durch ihre Verwendung erzielbar sind, ist das Ausmaß ihrer Verwendung dennoch durch mehrere ernstliche Mängel begrenzt. Schmelzkleber auf der Basis von Polyolefinen leiden gewöhnlich beispielsweise an dem Mangel, daß keine starke Adhäsion an nicht porösen metallischen Oberflächen, wie z.B. aus Aluminium, Stahl und dergl. gegeben ist. Wenn sie nicht in geeigneter Weise modifiziert sind, neigen sie auch dazu brüchig zu sein. Alle Schmelzkleber leiden im allgemeinen darunter, daß sie bei erhöhten Temperaturen geringe Bindefestigkeiten aufweisen. Wenn sie erwärmt werden, selbst auf Temperaturen unterhalb ihrer Schmelzpunkte, neigen sie dazu, zu erweichen und an Festigkeit zu verlieren.

Gemäß der Erfindung werden Schmelzkleber hergestellt, in denen zumindest eine der herkömmlichen Polyolefinkomponenten ganz oder teilweise zur Erhöhung der Klebebindung

2316614

des Schmelzklebers an nicht poröse metallische Oberflächen mit einem Monomeren wie z.B. Acrylsäure oder einem Derivat derselben gepfropft wird. Eine besonders bevorzugte Komponente des neuen Schmelzklebers ist Polypropylen mit einer verhältnismäßig hohen Schmelzflußgeschwindigkeit, d.h. 10 - 500, welches mit etwa 1 - 15 Gew.-% Acrylsäure gepfropft ist.

Es wurde gefunden - was ein einzigartiges Merkmal der Erfindung ist - , daß neue Klebemittel hergestellt werden können , indem man die Polyolefinkomponenten einer herkömmlichen Schmelzkleberformulierung ganz oder teilweise durch ein Pfropfpolymeres ersetzt, indem der aufgepfropfte Teil ein polares Monomeres , vorzugsweise eine ungesättigte Säure oder ein Derivat derselben ist, die auf das Grundgerüst eines ungepfropften Polymeren pfropfpolymerisiert wurden.

Der Begriff "Kleber" wird im vorliegenden im Sinne einer Substanz gebraucht, welche aufgrund einer Oberflächenanziehung Stoffe zusammenhält.

Infolgedessen muß ein Schmelzkleber, wenn er auf eine Substanz aufgebracht wird, flüssig und oberflächenaktiv genug sein, um das Substrat zu benetzen. Sodann muß er fähig sein auszuhärten oder abzubinden, so daß er hohe Kohäsionskräfte entwickelt. Vorzugsweise soll eine solche Kohäsionsfestigkeit erreicht werden, die mit derjenigen vergleichbar ist, welche von einem gießbaren thermoplastischen oder wärmehärtbaren Material zu erwarten ist.

Herkömmliche Schmelzkleber sind wohlbekannt und umfassen eine große Vielzahl von beschriebenen Systemen und Systemen,

309842/1098

2316614

die im Handel tatsächlich verwendet werden. Ganz allgemein wird die Hauptkomponente ein Grundpolymeres sein, das ein strukturell festes Polyolefin, wie z.B. Polyäthylen oder Polypropylen sein kann, um die hohe Kohäsionsfestigkeit zu gewährleisten, wenn der Kleber nach Abkühlung erstarrt. Andere wegen ihrer strukturellen Eigenschaften benutzte Polymere sind beispielsweise Polyamide, Vinylacetatpolymere, Polyester, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Wachse sowie Saran und dergleichen; gewöhnlich werden jedoch auch andere Komponenten eingemischt.

So können Schmelzkleber auch eine elastomere Komponente wie z.B. Äthylen-Propylen-Kautschuke (EPR), Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Terpolymere (EPDM), Polyisobutylen-, Butylkautschuke, chlorierte Polyäthylene, chlorierte Butylkautschuke und dergleichen enthalten.

In der Regel werden Elastomere mit einer verhältnismäßig geringen Ungesättigtheit oder überhaupt keiner Ungesättigtheit, wie oben beschrieben, benutzt, da es wünschenswert ist, Oxidation zu vermeiden, die bei hoch ungesättigten Elastomeren auftritt.

Darüberhinaus können andere nicht elastomere Polymere eingemischt werden. Diese Polymeren können Blockcopolymere von Äthylen und Propylen, nicht statistische Copolymere von Äthylen und Propylen miteinander und mit Vinyl- und Allylmonomeren wie Vinylacetat, Styrol, Acrylsäure, Acrylaten und dergl. umfassen. Um die besonderen beabsichtigten Ziele zu erreichen, können die verschiedensten Olefinpolymeren und -copolymeren gewählt werden.

309842/1098

2316614

Ein anderes herkömmliches Additiv für Schmelzkleber umfaßt ein klebrigmachendes Harz und/oder Polymeres. Im allgemeinen umfassen die klebrigmachenden Mittel Kollophonium, hydriertes Kollophonium, Polyterpene, Terpenphenolverbindungen, Kollophoniumester, ataktisches Polypropylen, Erdölkohlenwasserstoffharze, Polybutene und chlorierte Biphenylharze, die 30 - 65% Chlor enthalten .

Verschiedene gemischte Additive können in den neuen Kleber gemäß der Erfindung einverleibt werden. Bei der Einstellung der Viskosität und Härte ist die Verwendung von Wachsen oder wachsähnlichen Stoffen, wie z.B. Erdölwachsen wie Paraffin und mikrokristallines Wachs oder synthetische Wachse, wie Fischer-Tropsch-Wachs besonders brauchbar.

Im folgenden wird eine nähere Beschreibung der bevorzugten neuen Komponenten des erfindungsgemäßen Klebers und ihrer Herstellungsweise gegeben:

Beim neuen Kleber ist die Verwendung von Pfropfpolymeren möglich, die nach bekannten Verfahren, z.B. gemäß der US-PSs 3 177 269, 3 177 270 und 3 270 090, GB-PSs 1 217 231 und 679 562, hergestellt wurden.

Die bevorzugten modifizierenden Monomeren, die auf das Grundgerüst aufgepfropft werden, sind ungesättigte  $C_3$ -bis  $C_{10}$ -Mono- und Polycarbonsäuren mit vorzugsweise zumindest einer olefinischen Doppelbindung, deren Anhydride, Salze, Ester, Äther, Amide, Nitrile, mit Thio-, Glycidyl-, Cyano-, Hydroxy-, Glycol- oder mit anderen Resten substituierte Derivate.

Beispiele für derartige Säuren, deren Anhydride und Derivate sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zitronen-

2316614

So weisen gepfropfte Polymere mit einer hohen Schmelzflußgeschwindigkeit eine doppelte Adhäsionswirkung auf. Die eine Wirkung wird durch die Benetzungsaktivität des leichter fließbaren Polymeren erreicht, und die andere ist die chemische Anziehung der aktiven Gruppen auf das aufgepfropfte Polymere, z.B. <sup>von</sup> Carbonsäuregruppen, Glycidylgruppen etc. Diese Anziehung ist besonders brauchbar hinsichtlich nicht poröser Oberflächen.

Die aufgepfropfte Polymerkomponente des erfindungsgemäßen Klebers kann in mehrerlei Hinsicht gekennzeichnet werden, so. durch

- 1) einen Schmelzindex (MFR) von 1 bis 1.000, vorzugsweise 10 bis 250, insbesondere 10 bis 300 und ganz besonders zumindest 25 %, besser zumindest 50 % und am besten zumindest 300 % höher als derjenige des Ausgangs- oder Grundpolymeren mit einem Schmelzindex von  $> 1$  bis 20, gemessen unter den Bedingungen des ASTM-Tests Nr. D-1238-65T;
- 2) ein Gehalt am Pfropfcomonomeren von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 25, insbesondere 2 bis 10, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymeren;
- 3) eine Formzunahme (die swell) von zumindest 0,05, vorzugsweise 0,10 einer Einheit weniger als diejenige des Grundpolymeren.

Die besonders bevorzugte Komponente der Erfindung ist ein Polymeres, das nach einem Verfahren hergestellt wurde, bei dem ein Polymeres eines  $C_2$ - bis  $C_8$ -Mono- $\alpha$ -olefins oder dessen Copolymeren mit reaktiven Monocarbonsäuremonomeren gepfropft wird. Die Polymeren der  $C_2$ - bis  $C_8$ -Mono- $\alpha$ -olefine werden gewöhnlich als Polyolefine bezeichnet, und zum Zweck dieser Erfindung umfassen sie Copolymere der  $C_2$ - bis  $C_8$ -Mono- $\alpha$ -olefine miteinander und mit anderen

2316614

säure, (citronic acid) Acrylsäure, Glycidylacrylat,  $C_2$ -bis  $C_{20}$ -Alkylcyanoacrylate, Hydroxy- $C_2$ - bis  $C_{20}$ -alkyl-methacrylate, Acrylpolyäther, Acrylsäureanhydride, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Mesakonsäure, Angelikasäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citrakonsäureanhydrid, Acrylnitril und Methacrylnitril; auch sind Metallsalze der Säuren brauchbar.

Andere Monomere, die entweder als solche oder in Kombination mit einer oder mehreren der Carbonsäuren oder deren Derivaten benutzt werden können, sind beispielsweise  $C_{10}$ - bis  $C_{50}$ -Vinylmonomere wie aromatische Monovinylverbindungen wie z.B. Styrol, Chlorstyrole, Bromstyrole  $\alpha$ -Methylstyrol und dergleichen.

Andere Monomere, die verwendet werden können, sind  $C_{10}$ - bis  $C_{50}$ -Vinylester und Allylester, wie z.B. Vinylbutyrat, Vinylaurat, Vinylstearat, Vinyladipat und dergleichen, Monomere mit 2 oder mehr Vinylgruppen wie z.B. Divinylbenzol, Äthylendimethacrylat, Triallylphosphit, Dialkylcyanurat und Triallylcyanurat.

Ungeachtet dessen sind die besten Ergebnisse erzielenden besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung diejenigen, in denen das Pfropfpolymer einige hochspezifische Kriterien erfüllt. An erster Stelle ist zu beachten, daß das Pfropfcopolymer nicht nur eine aufgepfropfte aktive Funktionalität enthält, sondern daß auch das Grundpolymer selbst eine beträchtlich verminderte Schmelzviskosität aufweist, so daß es mit anderen Komponenten der gesamten Zusammensetzung des Klebers verträglich ist und auch einen viel stärkeren Adhäsionseinfluß auf die Gesamtzusammensetzung ausübt.



2316614

Monomeren sowie die Homopolymere. Geeignet sind auch Polymere, die geringe Mengen einer Diolefin-Komponente wie Butadien oder Isopren enthalten.

Die Polyolefine werden hergestellt, indem man in den meisten Fällen einen Katalysator vom Ziegler-Typ, oder auch Phillips-Katalysatoren und Hochdruckverfahren anwendet. Die Verfahren zur Herstellung der  $C_2$ - bis  $C_8$ -Polyolefine sind gut bekannt und bilden keinen Bestandteil vorliegender Erfindung.

Beispiele geeigneter, sowohl plastischer als auch elastomerer Polyolefine sind: Polyäthylen niedriger oder hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten-1, Poly-3-methylbuten-1, Poly-4-methylpenten-1, Copolymere von Monoolefinen mit anderen Olefinen (Mono- oder Diolefinen) oder Vinylmonomere wie z.B. Copolymere von Äthylen und Propylen oder mit einem oder mehreren zusätzlichen Monomeren, d.h. EPDM, Äthylen-Butylen-Copolymer, Äthylen-Vinylacetat-Copolymer, Äthylen-Äthylacrylat-Copolymer, Propylen/4-Methylpenten-1-Copolymer und dergleichen.

Unter den Begriff "Copolymer" fallen 2 oder mehrere monomere Bestandteile und deren substituierte Derivate.

309842/1098

2316614

Die erfindungsgemäß verwandten bevorzugten Polyolefine enthalten Propylen und/oder Äthylen, d.h. Polypropylen und Polyäthylen. Das erfindungsgemäß als Grundmaterial verwendete Ausgangspolymere besitzt vorzugsweise einen Schmelzindex (MI) von 0,1 bis 40, insbesondere 5 bis 40 und noch besser von 15 bis 40, und eine Schmelzflußgeschwindigkeit (MFR) zwischen etwa 0,1 bis 50, insbesondere 0,1 bis 5,0 und noch besser von 0,5 bis 2. Diese Schmelzflußgeschwindigkeiten entsprechen etwa durch Viskositätsmessung bestimmten Molekulargewichten von 500 000 bis 2 000 000.

Bei der Herstellung von normalerweise festen Polymeren von 1-Olefinen werden für Kontrollzwecke häufig bestimmte rheologische Eigenschaften verwandt. Eine dieser rheologischen Eigenschaften, die üblicherweise besonders verwandt wird, ist der Schmelzindex oder die Schmelzflußgeschwindigkeit, welche die Verarbeitbarkeit der Polymeren charakterisiert und ebenfalls ein gewisses Anzeichen des Molekulargewichts des Polymeren ist.

Der Schmelzindex von Polyäthylen wird normalerweise nach dem ASTM-Test D-1238-65T gemessen. In diesem Test wird die Geschwindigkeit des Strangpressens in g/10 Min. (durch eine Öffnung von 0,2096 cm Durchmesser und eine Länge von 0,800 cm) für das Polymere bei 190°C unter dem Gewicht eines Kolbens mit einem Durchmesser von 0,945 cm und einem Gewicht zusammen mit seinem Stempel von 2 160 g bestimmt.

309842/1098

2316614

Die Schmelzflußgeschwindigkeit (MFR) von Polypropylen wird nach dem gleichen Verfahren, mit Ausnahme einer Temperatur von  $230^{\circ}\text{C}$ , nach ASTM D-1238-65T bestimmt.

Die für die Bestimmung des Schmelzindex verwandte Apparatur wird in dem ASTM-Handbuch als "dead-weight piston plastometer" bezeichnet.

Allgemein gesprochen, das Polypropylen aus einem Reaktionsgefäß wird eine MFR von unter 1 bis zu 30 besitzen, während Polyäthylene aus dem Reaktionsgefäß einen MI von etwa unter 1 bis 40 haben können.

Die bevorzugten, auf die  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_8$ -Polyolefin- und anderen Polymeren der vorliegenden Erfindung zu pfropfenden Monomeren sind Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidylacrylat, Hydroxymethacrylat und deren Derivate. Andere Polymere, die ebenfalls verwendet werden können, sind an anderer Stelle der vorliegenden Beschreibung beschrieben. Andere Monomeren können zur Herstellung von Pfropfcopolymeren im Gemisch mit diesen, wie Maleinsäureanhydrid(MA), Styrol, saure Ester, Salze und dgl. zugesetzt werden. Werden Pfropfpolymeren von MA gewünscht, so sind dem MA allein gegenüber MA und Styrol und MA und Acrylsäure bevorzugt.

Die Pfropfreaktion kann durch einen Initiator für freie Radikale initiiert werden, wobei der Initiator vorzugsweise eine organische Persauerstoffverbindung ist. Besonders bevorzugte Peroxide sind  $\alpha$ -Butylbenzoat, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxy-3-hexin (Lupersol 130),  $\alpha, \alpha'$ -Bis(tert.-Butylperoxy)diisopropylbenzol(VulCup R) oder jeder Initiator für freie Radikale mit einer Halbwertszeit bei einer Temperatur über  $80^{\circ}\text{C}$  von 10 Stunden oder Gemische derselben. Im allgemeinen ist

308842/1098

2316614

die Verbindung umso besser, je höher die Zersetzungstemperatur der Sauerstoffverbindung ist. Diesbezüglich wird auf Seite 66 und 67 von Modern Plastics, November 1971 Bezug genommen.

Weitere Einzelheiten bezüglich der Pfropfreaktion und der verwendeten Vorrichtung werden in der DOS 22 16 718 beschrieben.

Der Ausdruck "Formzunahme" (die swell) ist in der Kunststofftechnik gut bekannt. Eine Diskussion des Ausdruckes, wie er erhalten wird und seine Anwendbarkeit auf Polymere, ist ebenfalls in der DOS 22 16 718 zu finden.

Die Pfropfpolymeren mit aussergewöhnlich hoher MFR (d.h. solche mit einer MFR von etwa 20 bis 1 000) können ebenfalls durch Verwendung eines Ausgangspolymeren mit einer MFR in diesem Bereich und konventionelles Pfropfen und/oder zusätzlichen Abbau hergestellt werden.

Filme und Überzüge, die aus den gepfropften Polymeren hergestellt werden oder laminiert sind oder auf andere Filme und Strukturen aufgebracht sind, die aus polaren Monomeren hergestellt wurden, zeigen hervorragende Eigenschaften. Nylon und andere polare Materialien können als Grundstruktur verwendet werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die erfindungsgemäßen Pfropfcopolymeren aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften hervorragende Verwendung als Bindemittel, Klebstoffe und Überzüge besitzen. Die Pfropfcopolymeren sind besonders gut geeignet als Klebstoffe für Metalle und können in Form von Klebefolien, Klebebändern oder laminierten Produkten verwendet werden.

309842/1098

2316614

Sie können konventionellen Klebstoffgemischen zugesetzt werden.

Der Initiator für freie Radikale wird in Mengen von 0,005 bis 5, vorzugsweise 0,02 bis 2 und insbesondere von 0,02 bis 1,0 Gew.-% bezogen auf das Polymere verwendet.

Das Monomere, das pffropfpolymerisiert wird, wird in Mengen von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,05 bis 50 und insbesondere von 0,1 bis 25 Gew.-% des Grundpolymeren verwendet. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 0,1 bis 15 Gew.-%. Bei diesen Mengen werden hohe Pffropfumsetzungen erhalten. Weiterhin können die Adhäsionseigenschaften selbst mit solch geringen Mengen des Pffropfmonomeren gegenüber denen des Grundpolymeren ebenfalls stark erhöht werden.

Im allgemeinen werden das Monomere und der Initiator zusammengemischt und gleichzeitig zugesetzt, mit Ausnahme des Falls der Verwendung eines überwiegend aus Polyäthylen oder Äthylen bestehenden Copolymeren.

Daher werden bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens von Zeit zu Zeit bestimmte Unterschiede in den anwendbaren Verfahrensbedingungen angewandt, wenn die primären Eigenschaften des Polymeren als Ergebnis seines Äthylengehaltes bestimmt werden.

ist

Das Verfahren/auf Elastomere aller Klassen, die in einem Extruder bearbeitet werden können, anwendbar. Beispiele umfassen Naturkautschuk, Polyisobutylen, Butyl-, Chlorbutyl-, Polybutadien-, Butadien-Styrol-, Äthylen-Propylen-, Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymer-Elastomere und Gemische derselben miteinander und mit thermoplastischer Polymeren. Gemische von Elastomeren und Plasten,

2316614

in jedem Verhältnis, werden durch die erfindungsgemäße Verarbeitungstechnik verbessert.

Eine Klasse von Trägern oder Grundmaterialien, die für die erfindungsgemäßen Klebstoffe verwendet werden, kann entweder Polyäthylen, isotaktisches (d.h. kristallines) Polypropylen oder ataktisches, d.h. amorphes Polypropylen sein. Das als Träger verwendete Polyäthylen kann ein Molekulargewicht im Bereich von etwa 2 000 bis 21 000 besitzen.

Es ist jedoch bevorzugt, Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von 8 000 bis 12 000 zu verwenden. Das in den erfindungsgemäßen Klebstoffen als Träger geeignete isotaktische Polypropylen sollte einen Schmelzfluß (bestimmt nach ASTM D-123-57T) von 5 bis 500 besitzen. Isotaktisches Polypropylen mit außergewöhnlich niedrigem Molekulargewicht und einer Schmelzviskosität bei 177°C von 3 000 bis 5 000 cP kann ebenfalls als Träger zur Herstellung der Schmelzkleber verwandt werden. Das ataktische Polypropylen sollte eine Schmelzviskosität, bestimmt bei 177°C unter Verwendung eines Brookfield RVS-Viskosimeter mit einer Spindel Nr. 6 bei einer Spindelgeschwindigkeit von 20 U/Min., von etwa 1 000 bis 15 000 cP besitzen. Alle Schmelzviskositäten, auf die in der vorliegenden Beschreibung Bezug genommen wird, wurden unter den zuletzt angegebenen Bedingungen bestimmt. Gegebenenfalls können als Träger für die neuen Klebstoffe Gemische von jeweils 2 oder mehr der<sup>3</sup> oben angegebenen Harze verwendet werden.

Da die gepfropften Polyolefin-Plastikmaterialien dazu neigen, etwas brüchiger als ihre Grundpolymeren zu sein, wird durch den Zusatz von Mengen von kautschukartigen Polymeren, wie Äthylen-Propylen-Elastomeren, die Flexibilität des erhaltenen Gemisches stark verbessert. Diese Elastomeren können ebenfalls gepfropft sein.

309842/1098

2316614

Zusätzlich zur Verbesserung der Flexibilität der gepropften Polymeren, macht es weiterhin der Zusatz von geeigneten kautschukartigen Polymeren den gepropften Polymeren, wenn sie <sup>mit</sup> Materialien wie, Wachsen, Harzen, Öl und dgl. gestreckt sind, möglich, die physikalische Festigkeit aufrecht zu erhalten. Dies ist eine wichtige Betrachtung, die sowohl <sup>die</sup> Kosten des Endproduktes erniedrigt, als auch die Schmelzviskosität der Gemische, die merkbare Mengen des modifizierten Polyolefins enthalten, reduziert.

Das Harz und die polymeren klebrig-machenden Mittel, wie beschrieben, können in den erfindungsgemäßen Formulierungen in Mengen von etwa 10 bis 1 000, vorzugsweise 20 bis 500 und insbesondere von 50 bis 250 Gew.-Teilen/100 Gew.-Teilen der elastomeren Komponente vorhanden sein.

Wird den Formulierungen ein Wachs zugesetzt, so kann es in Mengen von etwa 50 bis etwa 500, vorzugsweise 50 bis <sup>von</sup> 250 und insbesondere von 100 bis 200 Gew.-Teilen der elastomeren Komponente vorhanden sein. Der Polyolefin-Träger kann in Mengen von etwa 50 bis 1 500 Gew.-Teilen/100 Gew.-Teilen, vorzugsweise 75 bis 500 und insbesondere von 100 bis 250 Gew.-Teilen des elastomeren Copolymeren vorhanden sein.

Es ist verständlich, daß entweder alle oder ein Teil der elastomeren Komponente oder der plastischen Komponente, d.h. der Trägerkomponente, gepropft sein kann.

Bei der Herstellung der Klebstoffgemische der vorliegenden Erfindung können die plastischen und elastomeren

2316614

Polyolefin-Komponenten, bevor sie wie vorstehend beschrieben in einem Extruder gepfropft werden, vorgemischt werden. Umgekehrt kann eine dieser Komponenten getrennt in einem Extruder gepfropft werden und dann mit der anderen, nicht-gepfropften Komponente in einem Mischer mit hoher Scherkraft, wie einem Banburry-Mischer, einer Mühle, einem Knetter, einem Mischextruder und dgl. gemischt werden (oder beide können getrennt gepfropft werden und dann gemischt werden).

Werden klebrigmachende Mittel, d.h. Harze, Modifikatoren, d.h. EVA'-, Verdünnungsmittel, d.h. Wachse, und Zusätze verwendet, so werden die thermoplastischen Komponenten in einem erhitzten Kessel, Schüttelvorrichtung (churn), Knetter oder Mischer gebracht und bei einer Temperatur von 93 bis 204°C geschmolzen. Die gepfropften plastischen Polyolefin- oder gepfropften plastischen/ elastomeren Polyolefin-Gemische und andere Zusätze werden anschliessend langsam in das geschmolzene Gemisch eingerührt. Das gesamte Gemisch wurde anschließend unter Erhitzen gemischt, bis ein glattes homogenes Gemisch erhalten wird.

Das endgültige Schmelzkleber-Gemisch kann dann direkt verwendet werden, oder kann in Strang- oder Tablettenform extrudiert werden oder zur Verwendung in einem geeigneten Heißschmelz -Apparat ( hot melt applicator) in Span- oder Pulverform gebracht werden. Es kann ebenfalls in einen Film oder eine Bahnform für die nachfolgende Verwendung gegossen oder extrudiert werden. In solchen geformten Formen kann es zwischen die zu verbindenden Substanzen gebracht und anschließend durch Hitze und Druck aktiviert werden. Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können durch jeden der gewöhnlich vom Praktiker verwendeten Heißschmelz -Apparate aufgebracht werden. Obgleich diese Gemische in jeder vom Praktiker als nützlich betrachteten Stärke aufgebracht werden kann, ist es bevorzugt, Überzugs-

309842/1098



2316614

stärken von  $12,7 \mu$  bis  $635,0 \mu$  (0,5 mil to 25 mils) zu verwenden.

Da die gepfropften Polyolefine in verdünnten Ölen wie paraffinischen Kautschukverfahrensölen, d.h. kommerziellen Produkten wie Flexon, relativ unlöslich sind, können die aus den gepfropften Polyolefinen erhaltenen feinen Partikeln verwendet werden, um diese Materialien in Form von Plastisolen anzuwenden.

Die nach der hierin beschriebenen bevorzugten Technik hergestellten gepfropften Polyolefine, wie Polypropylen, besitzen bei mäßig erhöhten Temperaturen außergewöhnlich hohe Klebefestigkeit, d.h. Überlappungs-Scheradhäsionen bei  $121^{\circ}\text{C}$  von Aluminium an Aluminium von etwa  $17,6 \text{ kg/cm}^2$  (250 psi). Die Heißbindefestigkeit (hot bond strength) des Schmelzklebers ist beachtlich höher als die, die mit konventionellen Schmelzklebern erhalten werden kann.

Einfaches Mischen des modifizierten gepfropften Polymeren zur Herstellung eines endgültigen Heißschmelz-Gemisches mit den Schmelzkleberkomponenten verbessert die adhäsiven Eigenschaften beachtlich. Z.B. hatte ein 60/40-Gemisch von mit 6 % Acrylsäure modifiziertem Polypropylen und 40 % Vistalon 3708, ein kommerziell verfügbares Äthylen/Propylen-Elastomeres bei  $22,2^{\circ}\text{C}$  eine Überlappungs-Scher-Bindefestigkeit von Aluminium an Aluminium von  $42,2 \text{ kg/cm}^2$  (600 psi). Das Gemisch besaß ebenfalls bei  $82^{\circ}\text{C}$  eine Schäladhäsion an Aluminiumfolie von etwa  $2,32 \text{ kg/cm}$  (13 pounds per inch).

Daher wird bemerkt, daß obgleich das Mischen der Ppropfkomponente mit den anderen Komponenten des Schmelzklebergemisches ein wichtiges Merkmal der vorliegenden Erfindung ist, umfaßt eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vor-

liegenden Erfindung das Mischen des plastischen Trägers und der anderen olefinischen Komponenten, d.h. der Elastomeren, in dem plastischen Träger vor dem Zusatz der klebrigmachenden Mittel, Wachse und andere Materialien und das Pfropfen der Monomeren gemäß dem vorangehenden Extruder-Pfropfverfahren direkt auf das Gemisch aus Elastomeren und Plasten. Nachfolgend können die anderen Komponenten der gepfropften Komponente zugesetzt werden, was zu dem endgültigen Schmelzgemisch führt.

Wurde z.B. das 60/40-Polypropylen/Vistalon 3708 (EPT)-Gemisch, das vorstehend erwähnt wurde, in dem erfindungsgemäßen Extruder-Modifizierungsverfahren direkt mit Acrylsäure gepfropft, so zeigte das resultierende gepfropfte Gemisch bei 82°C Schäladhäsionswerte von etwa 4,47 kg/cm (25 pounds per inch). Die Adhäsion verbesserte sich um etwa 100 %, wenn die Elastomeren und plastischen Schmelzbestandteile zusammen im Extruder gepfropft wurden.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Technik werden einige sehr signifikanten Vorteile erreicht. Diese Vorteile können wie folgt zusammengefaßt werden:

- a) Sehr hohe Scherbindefestigkeit wird erhalten,
- b) diese sehr hohe Scherbindefestigkeit kann bei erhöhten Temperaturen aufrechterhalten werden.

Selbst wenn das gepfropfte Produkt mit einem Elastomeren biegsam gemacht wurde, können Bindefestigkeiten erhalten werden, die mit denen kommerzieller Produkte vergleichbar sind. Werden Materialien unter Verwendung der erfindungs-

2316614

gemäßen Gemische an Metalloberflächen gebunden, so ist das Versagen (failures), das auftritt, entweder kohäsives oder Grenzschicht-Versagen. Konventionelle Materialien auf Basis von Äthylen-Vinylacetat-Komponenten tendieren dazu, adhäsiv zu versagen.

Kohäsives Versagen tritt auf, wenn die geklebte Verbindung innerhalb der Klebstoff-Schicht bricht. Adhäsives Versagen tritt auf, wenn sich der polymere Klebstoff sauber von dem Testsubstrat abschält. Grenzschicht-Versagen sind ähnlich wie kohäsives Verfahren insofern, als sie innerhalb der Masse des Klebstoffes selbst auftreten, aber insofern differieren, als sie in der Schicht der Klebstoffmasse meist unmittelbar am Testsubstrat auftreten. Bei einem Grenzschicht-Versagen verbleibt ein dünner Rest des Klebstoffes auf dem Testsubstrat.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der vorliegenden Erfindung.

#### Beispiel 1

Nachfolgend werden verschiedene Materialien im Überlappungs-Scher-Adhäsionstest und Zug-Adhäsionstest ausgewertet. Diese Materialien waren ein mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen, das 6 Gew.-% Acrylsäure (Isomeres), die wie vorstehend beschrieben hergestellt wurde, enthielt, ein 60/40-Gemisch dieses Polypropylens mit Vistalon 3708, ein kommerziell verfügbares Äthylen/Propylen-Dien-Monomer - Elastomeres und ein Elvax 150-(Äthylen-Vinylacetat) Copolymeres. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

309842/1098

2316614

Tabelle I

Ergebnisse der Überlappungsscher- und Zugadhäsionsversuche mit  
säuremodifiziertem Polypropylen

	mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen	60/40 Gemisch aus mit Säure modifi- ziertem Polypropylen und VISTALON 3708	Äthyl-Äthyl- acetat Elvax 150
<u>Überlappungsscher- adhäsion</u>			
(Al an Al, abgezogen bei 0,508 cm/Min.)			
bei 22,2°C, kg/cm <sup>2</sup>	87,90 Grenzschichtversagen	41,1 kohäsives Versagen	35,2 gemischtes kohäsives/ adhäsives Versagen
bei 121°C, kg/cm <sup>2</sup>	17,6+	7,38 kohäsives Versagen	0 geschmolzen und ge- flossen (melted and flowed)
<u>Zugadhäsion</u>			
(Al an Al, abgezogen bei 0,508 cm/Min.)			
bei 22,2°C, kg/cm <sup>2</sup>	73,1 Grenzschichtversagen	33,7 kohäsives Versagen	38,7 adhäsives Versagen

2316614

Tabelle I (Fortsetzung)

Bemerkungen:

Elvax 150 ist ein Äthylän-Vinylacetat-Copdymeres, das 33 % Vinylacetat enthält. Diese besondere Art wird von DuPont für hohe spezifische Adhäsion an Aluminium und anderen nichtporösen Oberflächen vorgeschlagen.

17,6 kg/cm<sup>2</sup> (250 lbs) war die maximale Kraft, die durch die Belastungszelle auf der Zerreißmaschine, die von einer für die Verwendung geeigneten erhitzten Kammer umgeben war, nachgewiesen werden konnte.

In einer früheren Arbeit, die die Verwendung von Carboxy-terminiertem Polyisobutylen zur Modifizierung von Epoxy-Verbindungen umfaßte, wurden zur Kontrolle für einen kommerziellen Epoxy-Klebstoff Überlappungs-Scher-Adhäsionswerte von 55,5 kg/cm<sup>2</sup> (790 psi) bei 22,2°C und 7,03 kg/cm<sup>2</sup> (100 psi) bei 121°C erhalten.

Testproben wurden durch Aufbringen des geschmolzenen Polymeren auf vorgeheizte Aluminiumstücke hergestellt. Um einen adequaten Oberflächenkontakt zu erreichen, wurde lediglich Hand-Druck angewandt.

2316614

### Beispiel 2

Die gleichen Zusammensetzungen wie die in Beispiel 1 beschrieben wurden weiter in einem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet.

Weiterhin wurden auch verschiedene Gemische von mit Acrylsäure modifiziertem Polypropylen, Äthylen-Propylen-Copolymerisat und einem Polyisobutylen (Vistanex MML-120) in dem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

309842/1098

## Tabelle II

Ergebnisse der Ablöseadhäsionsversuche von mit Säure modifiziertem Polypropylen

mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen	60/40-Gemisch von säuremod. PP und VISTALON® 3708	60/40-Gemisch von PP/VISTALON® 3708, modifiziert nach Vermischen	Äthyl- Vinylacetat- Copolymerisate Elvax 150 Elvax 260
---	--	---	---

82°C Ablöseadhäsion, kg/cm  
(Al-Folie an Kunststoff,  
gezogen mit 5,08 cm/Min.  
bei 22,2°C)

1,34	2,41	4,46	1,96	0,89
Bindeschicht- bruch	Bindeschicht- bruch	-	Adhäsions- bruch	

Gemisch aus Säure-PP und Kautschuk

Acrylsäure-PP  
VISTALON 3708  
VISTANEX 3 MM L-120

10	20	30	60	50
90	80	70	40	-
-	-	-	-	50

82°C Ablöseadhäsion, kg/cm  
(Al-Folie an Kunststoff,  
gezogen mit 5,08 cm/Min.  
bei 22,2°C)

0,62	0,535	0,89	2,41	2,41
------	-------	------	------	------

2316614

Bemerkungen zu Tabelle II:

Nicht modifiziertes Polypropylen und unvermisches VISTALON 3708 weisen überhaupt keine Adhäsion an Aluminiumfolien auf, wenn derartige Proben in der gleichen Weise hergestellt werden.

Mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen als solches ist spröde. Das 60/40-Gemisch mit VISTALON 3708 und das 50/50-Gemisch mit VISTANEX MM L-120 sind steife Materialien, jedoch nicht spröde. Die Gemische, die einen überwiegenden Anteil an VISTALON 3708 aufweisen, sind sehr biegsam und kautschukartig, ähnlich den Klebstoffen aus Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisaten.

Die Testproben wurden hergestellt, indem man bei 177°C Blöcke formte und mit Aluminiumfolie bedeckte, die die Hälfte des Formhohlraumes ausfüllten. Der zum Binden eingesetzte Druck bestand lediglich in der Kraft, die durch das viskose, geschmolzene Polymerisat ausgeübt wurde, da die Formhöhlräume offene Ränder hatten und nicht vollständig geschlossen waren.

Beispiel 3

Eine Reihe von Zusammensetzungen, die hauptsächlich denjenigen entsprachen, die vorstehend beschrieben wurden, wurden ebenfalls in dem Ablöseadhäsionstest bei 82°C ausgewertet, wobei Baumwollgewebe mit Hilfe eines modifizierten Chlorbutylkautschuks, der in einem Lösungsmittel gelöst wurde, an verschiedene Kunststoffproben gebunden wurde. Chlorbutylkautschuk ist ein im Handel erhältlicher, leicht chlorierter Butylkautschuk. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

309842/1098



2316614

Tabelle III

Kaltbindung an säuremodifiziertes Polypropylen

nicht modifiziertes Polypropylen Escon 115	mit Acryl- säure modifi- ziertes Polypropylen	60/40-Gemisch von Säure-PP und VISTALON® 3708	Xthylen- Vinylacetat- Copolymerisat Elvax 150
0,59	0,714	0,357	0,41
Adhäsions- bruch	gemischter Kohäsions- und Adhäsionsbruch	gemischter Kohäsions- und Adhäsionsbruch	Adhäsions- bruch
Spitzen auf 0,62 kg/cm	Spitzen auf 1,07 kg/cm	Spitzen auf 0,714 kg/cm	Spitzen auf 0,446 kg/cm

82°C Ablöseadhäsion, kg/cm  
(Baumwollgewebe an  
Kunststoff, gezogen  
mit 5,08 cm/Min.  
bei 22,2°C)

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle III:

Das zum Verbinden des Baumwollgewebes mit den verschiedenen Kunststoffproben verwendete Material war einfach ein modifizierter Chlorbutylkautschuk TM, gelöst in einem Lösungsmittel ohne zusätzliche Adhäsionspromotoren, klebrigmachende Mittel oder Verstärkungsmittel. Es wurde festgestellt, daß dieses Material eine Ablöseadhäsion an Stahl bei 82°C von nur 0,089 kg/cm hatte und höchstens eine Ablöseadhäsion an Stahl von 0,767 kg/cm aufwies, wobei jedoch ein Adhäsionsbruch auftrat, wenn es mit einem Adhäsionspromotor modifiziert worden war.

Die fehlerhafteren Ergebnisse der Ablöseadhäsion mit höheren Spitzenwerten zusammen mit der Tendenz zu Kohäsionsbrüchen innerhalb der Kaltbindeadhäsion zeigen an, daß dieser modifizierte Chlorbutylkautschuk besser an dem mit Säure modifizierten Polypropylen als an üblichem Polypropylen anhaftet. Die Testproben für diese Kaltbindeadhäsionsversuche wurden hergestellt, indem man zuerst das Baumwollgewebe und den Kunststoff mit dem Kautschuk-Kleber überzog. Nachdem dieser erste Überzug getrocknet war, wurde auf das Gewebe und den Kunststoff ein bindender Überzug aufgetragen, worauf Gewebe und Kunststoff zusammengepreßt wurden. Die Ablöseadhäsionsversuche wurden einige Tage später durchgeführt, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig verdampft war.

Beispiel 4

Verschiedene der vorstehenden Zusammensetzungen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln auf ihre Lösungsmittelbeständigkeit hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

309842/1098

2316614

Tabelle IV

Lösungsmittelbeständigkeit von säuremodifiziertem Polypropylen

	nicht modifiziertes Polypropylen Escon 115	mit Acryl- säure modifi- ziertes Polypropylen	60/40-Gemisch von Säure-PP und VISTALON® 3708	Äthylen- Vinylacetat- Copolymerisat Elvax 150
	unverändert	unverändert	gequollen	gelöst
	unverändert	unverändert	gequollen	gelöst
	unverändert	unverändert	unverändert	Klebkraft verloren
	unverändert	unverändert	gequollen	gelöst
	unverändert	unverändert	unverändert	gelöst
	unverändert	unverändert	unverändert	unverändert

Nach 24-stündiger  
Immersion in

Toluol:

Hexan:

Isopropanol:

Perchloräthylen:

Methyläthylketon:

Seifenwasser:

309842/1098

2316614

Bemerkungen zu Tabelle IV:

Die Testproben, die nach einer 24-stündigen Immersion keine bedeutende Veränderung oder nur eine Quellung zeigten, veränderten sich auch nicht merklich, nachdem sie eine Woche lang in Immersion gehalten waren.

Nicht modifiziertes Polypropylen, Escon 115, zeigte nach einer Woche in Hexan, in Toluol und in Perchloräthylen gewisse Erweichungserscheinungen, jedoch nicht in einem bedeutenden Ausmaß.

Mit Ausnahme der Proben von Escon 115 wurden alle Immersionsversuche mit Polymerisatproben durchgeführt, die für die Ablöseadhäsionsversuche bei 82°C an Aluminiumfolie gebunden waren. Die Probe von Elvax 150 löste sich von der Folie, wenn sie in Isopropanol gelöst war, sie löste sich dabei aber nicht und änderte auch nicht ihre Gestalt. Das mit Säure modifizierte Polypropylen wies keine Anzeichen einer Ablösung in irgendeinem der Lösungsmittel auf. Das Gemisch von mit Säure modifiziertem Polypropylen und VISTALON 3708 quoll in drei Lösungsmitteln, nämlich in Toluol, Hexan und Perchloräthylen, was eine merkliche Verwerfung und Kräuselung der Testproben verursachte aber nur wenig Anlaß zu einer Ablösung gab.

Beispiel 5

Verschiedene Gemische des gleichen mit Säure modifizierten Polypropylen mit anderen thermoplastischen Verdünnungsmitteln, die im Handel erhältlich sind, wurden hergestellt. Die Produkte wurden im Hinblick auf ihre Flexibilität, ihr Aussehen und ihre Adhäsion an Metall ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

309842/1098

Tabelle V

Gemische mit thermoplastischen Verdünnungsmitteln

säuremodifiziertes PP	50	50	60	60	50	2316614
VISTALON® 3708	-	-	40	-	-	-
Eastobond M-5H (amorphes PP)	50	-	-	-	-	-
Polypropen (Amoco C-60)	-	50	80	-	-	-
Elvax 150	-	-	-	40	-	-
Mikröwachs Bareco 88°C	-	-	-	-	100	-
<u>Flexibilität u. Aussehen</u>	sehr spröde, Polymerfilm, weich und "käseartig"	sehr spröde, wachsartig, Polymerfilm, weich und "käseartig"	gute Flexi- bilität, Polymerfilm, ziemlich hart	spröde, begrenzte Verträglichkeit im Film	sehr spröde, hart und wachsartig	-
<u>Adhäsion an Metall</u>	schlecht	ausreichend	gut	ausreichend	schlecht	-

2316614

Bemerkungen zu Tabelle V:

Die Gemische wurden hergestellt, indem man eine kleine Dose mit Polypropylen auf einer Heizplatte erhitzte und die Verdünnungsmittel von Hand einrührte. Das Einmischen der flüssigen Zusätze in das ziemlich viskose Polypropylen ließ sich nur mit Schwierigkeiten durchführen. In vielen Fällen traten infolge von Überhitzung Verfärbung und Zersetzung ein.

Ein anderer Grund außer der Entwicklung von Adhäsionskraft, aus dem man bevorzugt, den Kunststoff und das Elastomere vor dem Strangpressen und vor dem Pfropfen zu vermischen, besteht darin, daß häufig das Vermischen des Pfropfpolymeren und des Elastomeren im Anschluß an die Bildung nur des gepfropften Kunststoffs allein viel schwieriger ist, da die beiden Bestandteile unverträglich sind. Wenn das Polypropylen so modifiziert wurde, daß es starke Adhäsionseigenschaften hat, tendiert es dazu, stark an Metalloberflächen des Banbury-Mischers oder anderer Apparate, in denen mit hoher Scherkraft gemischt wird, und die zum Mischen des modifizierten Polypropylen mit dem Elastomeren eingesetzt werden, anzukleben.

Beispiel 6

In diesem Beispiel wurde ein anderes, mit mehr Säure modifiziertes Polypropylen mit anderen Materialien gemischt, die üblicherweise in Heißschmelzklebern, wie Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, eingesetzt werden, um ihre Heißbindekraft zu verbessern. Das mit Säure modifizierte Polypropylen wurde auch einem Heißschmelzkleber auf der Basis eines Gemisches aus einem Polymerisat und einem Wachs zugesetzt und verlieh diesem Adhäsionseigenschaften. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

Mit Acrylsäure modifiziertes Polypropylen als Zusatz in thermoplastischen Polymeren

Masse	Kontrolle	Äthylen-Vinylacetat	Äthylen-Propylen-Copolymer
Polypropylen mit 14% Säure, MFR=200	100	50 50 25 --	50 --
Elvax 210 (Äthylen-Vinylacetat)	--	50 -- --	--
Elvax 40 (Äthylen-Vinylacetat)	--	-- 50 75 100	--
25/75 EPM/Wachs-Gemisch(2)	--	-- -- --	100
Verträglichkeit des geschmolzenen Gemisches	--	Gemische in Behälter bei 177°C	Gemische bei 177°C
(Fähigkeit, durch bloßes Rühren von Hand ein einheitl. Gemisch aus Polymerkügelchen zu erhalten)	--		
82°C Ablöseadhäsion, kg/cm			
(Aluminiumfolie an geformtem Polymerblock, gezogen mit 5,08 cm/Min.)			
- anfänglich	0,52	0,50 0,41 1,16 1,07	0,50 0 (keine Adhäsion, fiel von der Folie ab)
- nach Immersion in heißem Wasser (24 Std. in Wasser von 60°C)	0,62	0,62 0,41 zerstört, konnte nicht getestet werden	0,535 --
Überlappungsscheradhäsion, kg/cm <sup>2</sup> (gezogen mit 0,508 cm/Min.)			
- bei 22,2°C	49,2	29,9 26,4 23,2 14,8	65,7 --
- bei 121°C	>17,6	0,07 3,16 0,14 0,07	3,66 --

2316614

2316614

Bemerkungen zu Tabelle VI:

1. Die schlechte Überlappungsscheradhäsion des 50/50-Gemisches von mit Säure modifiziertem Polypropylen und Elvax 40 bei 121°C wurde wahrscheinlich durch das viel geringere Molekulargewicht des Elvax 210 verursacht.
2. Das 25/75-Gemisch aus EPM und Wachs bestand aus 25% eines Äthylen-Propylen-Copolymerisates mit einem Gehalt von etwa 90% an C<sub>2</sub> und 75% eines Wachsgemisches aus 82% Paraffinwachs und 12% eines mikrokristallinen Wachses.
3. Gemische des mit Säure modifizierten Polypropylen mit der MFR von 200 mit einigen Materialien, wie z.B. SBR-Blockelastomeren, waren schwierig herzustellen und spröde.
4. Das gepfropfte Polymerisat verbessert beträchtlich die Adhäsionswerte von üblichen Heißschmelzklebern.
5. Das Pfropfpolymer mit der MFR von 200 war im geschmolzenen Zustand leichter zu bearbeiten als die Pfropfpolymeren mit einer MFR von 50, auch wenn es im abgekühlten Zustand spröder war.



2316614

Beispiel 7

In diesem Beispiel werden eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu zeigen, daß die mit Säure gepfropften Mischungen von Polypropylen und einem kautschukartigen Äthylen-Propylen-Gummi Verdünnungsmittel aufnehmen können und trotzdem ihre Klebeeigenschaften behalten. Diese Verdünnungsmittel setzen die Schmelzviskosität dieser Schmelzen herab.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIIa zusammengefaßt.

Tabelle VII

Wirkung von Verdünnungsmitteln auf mit Acrylsäure modifizierte Mischungen von Äthylen-Propylen-Gummi und Polypropylen

Zusammensetzung									
4 % Säure 60/40 PP/EPDM Mischung	100	50	50	50	50	50	50	50	50
Eastobond M5H amorphes Polypropylen	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Parmo Petrolatum	-	-	50	-	-	-	-	-	-
Indopol H-100 Polybuten	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Jayflex 205 naphthenischer Weichmacher	-	-	-	-	-	-	-	50	-
FLEXON 8 845 Paraffinöl	-	-	-	-	-	-	-	-	50+

82°C Ablöse-Adhäsion, kg/cm  
(Aluminiumfolie auf Polymerformkissen,  
gezogen mit 5 cm/min)

- Anfänglich	2,95	1,0	0,7	0,39	0,45	0,27
- Nach Eintauchen in heißem Wasser (24 Stunden in 60°C heißem Wasser)	2,14	0,7	0,64	0,45	-	0,23

Überlappungsscheradhäsion, kg/cm<sup>2</sup>  
(Aluminium auf Aluminium,  
gezogen mit 0,5 cm/min)

- bei 22°C	60,5	19,0	21,1	14,8	8,4	10,5
- bei 120°C	10,4	1,76	3,37	2,81	2,46	1,69

2316614

Tabelle VII (Fortsetzung)

Bemerkungen:

1. Alle Mischungen wurden in der Weise hergestellt, daß die Polymer-Pellets in das erhitzte Verdünnungsmittel mit der Hand eingeührt wurden. Die Konzentration des Verdünnungsmittels entspricht 250 Teilen auf 100 Teile Kautschuk.
2. Die Daten zeigen die mögliche Verwendung für Klebstoffe vom Plastisoltyp an.  
+ Brachte die Polymer-Pellets nach 3 Wochen nicht zum Schwellen.

309842/1098

2316614

Tabelle VIIa

Wirkung von Weichmachern auf mit Acrylsäure  
modifizierte Mischungen von EP-Kautschuk und  
Polypropylen

Pellets des Polymeren wurden zu Weichmacher im Verhältnis des Polymeren zum Weichmacher von 1 : 1 gegeben und drei Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der relative Grad der Schwellung der Pellets wurde dann festgestellt.

<u>Weichmacher-Zusammensetzung</u>	<u>Aufstellung in der Reihenfolge der relativen Schwellung</u>
FLEXON <sup>®</sup> 845 Paraffinöl	0 kein Schwellen
50/50 FLEXON 845/DTDP	1
50/50 FLEXON 845/Jayflex 205	2
Ditridecylphthalat	3
50/50 DTDP/Jayflex 205	4
Jayflex 205 Naphthenöl	5 100 % Volumenzuwachs

Es ist zu bemerken, daß die Verdünnungsmittel nicht nur Kosten einsparen, sondern auch die Schmelzviskosität der harten, aber flexiblen Mischung von gepropftem Polypropylen/Äthylen-Propylen-Copolymer-Elastomerem herabsetzen.

Beispiel 8

Dieses Beispiel zeigt, daß verglichen mit Äthylen-Äthylacrylat-Polymeren, die für die Benutzung als Schmelzkleber bestimmt sind; die Acrylsäure gepropften Polypropylene und

2316614

Mischungen, modifiziert mit einem kautschukartigen Elastomeren, eine bedeutend größere Haftfähigkeit bei erhöhten Temperaturen zeigen.

Eine Reihe von Zusammensetzungen wurden hergestellt, um dies zu zeigen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengefaßt.

309842/1098

Tabelle VIII

Bewertung von Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren der Firma Union Carbide

Polymeres	Union Carbide DPD 6169 (EEA)	Union Carbide 9169 (EEA)	PPAA-14	PPAA-6	60/40 Blend PPAA-6 VISTALON <sup>®</sup>	(PPAA/ 3708)-4
Beschreibung	Äthylen-Äthyl acrylat-Copoly- meres	Äthylen-Äthyl acrylat-Copoly- meres	mit Äcryl- säure ge- pfropftes Polypropy- len	mit Äcryl- säure ge- pfropftes Polypropy- len	Mischung von gepfropftem pp und EPDM	mit Äcrylsäure gepfropfte 60/40 Mischung von pp und VISTALON 3708
Acrylgehalt	18 %	18 %	~ 14 %	~ 6 %	~ 4 %	~ 4 %
Schmelzindex, 190° C	6	20	-	-	-	-
Schmelzflußrate (MFR), 230° C	-	-	~ 200	~ 50	-	~ 1.8
Adhäsionseigenschaften						
Überlappungsscheradhäsion, kg/cm <sup>2</sup> (Aluminium auf Aluminium, gezogen mit 0,5 cm/min)	48,9 0,21	26,0 0,07	49,2 ~ 17,6	87,5 ~ 17,6	41,1 7,4	60,5 10,4
bei 22° C						
bei 120° C						
82° C Ablöse-Adhäsion, kg/cm (Aluminiumfolie auf Polymerformkissen, gezogen mit 5 cm/min)	0,77	0,41	0,52	1,34	2,41	2,95
anfanglich						
nach Eintauchen in heißem Wasser (24 Stun- den in 60° C heißem Wasser)	0,57	0,45	0,62	-	-	2,14

2316614

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Bewertung von Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren der Firma Union Carbide

Polymeres	Union Carbide DPD 6169 (EEA)	Union Carbide 9169 (EEA)	PPAA-14	PPAA-6	60/40 Blend PPAA-6 VISTALON® 3708	(PPAA/ 3708)-4
Beschreibung	Äthylen-Äthyl acrylat-Copoly- meres	Äthylen-Äthyl acrylat-Copoly- meres	mit Äthyl- mit Äthyl- säure ge- säure ge- pfropftes pfropftes Polypropy- Polypropy- len len		Mischung von mit Acrylsäure gepfropfte 60/40 Mischung von pp und VISTALON 3708	

Dehnungsadhäsion,  
kg/cm<sup>2</sup> (Aluminium  
auf Aluminiumknöpfen  
bei 0,5 cm/min)

bei 22° C

Art des Bruchs

28,8

adhäsiv

26,0

adhäsiv

72,8

Bindeschicht kohäsiv

33,7

2316614

2316614

1. Wie aus den Daten selbst entnommen werden kann, zeigen die mit Acrylsäure modifizierten Polypropylene weit überlegene Adhäsionseigenschaften und Festigkeit bei wenig erhöhten Temperaturen, d.h.  $120^{\circ}$  C. Die Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren zeigen bei dieser Temperatur nahezu keine Festigkeit.
2. Aus anderen Versuchen ist es bekannt, daß die Äthylenstruktur der Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren diese befähigt, Mischkristalle mit Wachs zu bilden, um so heiße Schmelzen auf Wachsbasis zu verstärken. Die säuremodifizierten Polypropylene, die kein Äthylen-Propylen-Elastomer enthalten, sind nicht gut verträglich mit Wachssystemen.
3. Die Äthylen-Äthylacrylat-Copolymeren sind recht flexibel, während die säuremodifizierten Polypropylene dazu neigen, etwas spröde zu sein.
4. Sowohl Äthylen-Äthylacrylat-Copolymere (EEA) wie auch mit Acrylsäure modifizierte Polypropylene zeigen schlechte Stabilität im Schmelztiegel. EEA/Wachssysteme entfärbten sich nach 72 Stunden bei  $150^{\circ}$  C, obwohl sie Antioxydationsmittel und Stabilisierungsmittel enthielten.
5. Die säuremodifizierten Propylene sind nicht nur bemerkenswert wegen ihrer hohen Bindungskräfte bei Zimmertemperatur, sondern auch für ihre Fähigkeit, angemessene Bindungskräfte bei erhöhten Temperaturen zu behalten. Diese letztgenannte Eigenschaft ist wichtig für solche Anwendungsfälle, in denen Klebstoffe oder Überzüge der Behandlung in Autoklaven oder in kochendem Wasser unterworfen werden.

309842/1098



2316614

Beispiel 9

Mehrere Klebstoffmischungen wurden aus gefropften Polymerkomponenten und ungefropften Komponenten hergestellt.

Diese Mischungen wurden bei  $-23^{\circ}\text{C}$  auf ihre Haftfähigkeit bei Schlag geprüft.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX

Schlagadhäsion bei niedrigen Temperaturen

Überlappungsschermuster wurden auf  $-23^{\circ}\text{C}$  gebracht und dann manuell in eine Richtung normal zur Bindelinie aufgeschlagen.

Geprüfte Muster

25/75 ~ 14 % Säure	200 MFR pp/Kraton 1107	erfolgreich
50/50 ~ 14 % Säure	200 MFR pp/Elvax 40	erfolglos
Elvax 40		erfolglos
50/50	EP-pp/FLEXON 845	erfolgreich
50/50	EP-pp/Jayflex 205	erfolgreich
50/50	EP-pp/Eastobond M5H	erfolglos
50/50	EP-pp/Parmo petrolatum	erfolglos
50/50	EP-pp/Indopol H-100	erfolglos

EP-pp = 60 % Polypropylen & 40 % VISTALON 3708 mit ~ 4 % Säure und MFR-Wert von 1.8.

309842/1098

2316614

Kraton 1107 ist ein Styrol-Isopren-Blockpolymeres mit Klebeeigenschaften und ungefähr 20 Gew.-% Styrol von der Firma Shell.

Elvax 40 ist ein Venylacetat-Äthylen-Copolymeres mit 40 % Vinylacetat und einem Schmelzindex von 57.

Die anderen Materialien sind handelsübliche Weichmacher oder Verdünnungsmittel für Elastomere. Sie sind billig und nützlich insoweit, als sie die teureren Polymerkomponenten ersetzen und gleichzeitig die an sie gestellten Forderungen erfüllen können.

Zwischen 1 und 100 % der olefinischen Komponente der bei Hitze schmelzenden Zusammensetzung kann gefropft sein.

Allgemein enthält die erfindungsgemäß, bei Hitze schmelzende Zusammensetzung von 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 80 und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente und 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 20 und insbesondere bevorzugt 60 bis 40 Gew.-% der gefropften Komponente.

Eine solche bei Hitze schmelzende Zusammensetzung kann als solche als fertiges Produkt benutzt werden oder in Mengen von 40 bis 95 Gew.-% als klebende Zwischenproduktkomponente für eine fertige Klebstoffzusammensetzung.

Eine bevorzugte olefinische Komponente enthält eine Mischung von 9 bis 80, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% eines Polyolefin-kunststoffs mit 91 bis 20, vorzugsweise 60 bis 40 Gew.-% eines Polyolefinelastomeren, in der entweder eine oder beide Komponenten gefropft sind.

309842/1098

2316614

Patentansprüche:

- 1.) Schmelzkleber, enthaltend ein Gemisch von
  - A) 5 bis 95 Gew.-% einer thermoplastischen Komponente,
  - B) 95 bis 5 Gew.-% eines Polymeren, das mit 0,1 bis 50 Gew.-%
    - (a) einer ungesättigten  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Monocarbonsäure,
    - (b) ungesättigten Polycarbonsäuren oder
    - (c) deren Derivaten als Monomeres, gepfropft wurde, und
  - C) deren Gemische.
- 2.) Kleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast gepfropft wurde.
- 3.) Kleber nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Elastomer ist.
- 4.) Kleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Elastomeren- und ein Thermoplasten-Gemisch ist, wobei beide gepfropft wurden.
- 5.) Kleber gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfung gleichzeitig auf ein Gemisch des Elastomeren und des Thermoplasten durchgeführt wurde.
- 6.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich ein klebrigmachendes Mittel enthält.
- 7.) Kleber nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das klebrigmachende Mittel in einer Menge von 1 bis 75 Gew.-% vorliegt.
- 8.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Thermoplast aus einem  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Polyolefin, aus Wachsen, Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren,

2316614

Polyamiden, Polyestern oder deren Gemischen besteht.

9.) Kleber nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Elastomere ein Äthylen-Propylen-Copolymer oder Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Terpolymer, Polyisobutylenelastomer, Butylkautschukelastomer, Chlorbutylelastomer oder ein Gemisch dieser Elastomeren ist.

10.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure eine Acrylsäure ist.

11.) Kleber nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere besteht aus:

- A) 9 bis 80 Gew.-% eines  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Polyolefinplasten, der 1 bis 20 Gew.-% gepfropfte Acrylsäure enthält,
- B) 20 bis 91 Gew.-% eines Äthylen-Propylen-Polymeren, Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Copolymeren, Butylkautschuk, Chlorbutylkautschuk, Brombutylkautschuk oder Sulfo-Äthylen-Propylen-Dienmonomer-Kautschuk, der 1 bis 20 Gew.-% einer gepfropften Acrylsäure enthält, als Elastomer.

12.) Verfahren zur Herstellung eines Schmelzklebers, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) ein elastomeres Polymeres mit
- B) einem plastischen Polymeren vermischt, und anschließend auf dieses Gemisch etwa 1 bis 20 Gew.-% einer ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure oder einem Derivat derselben pfropft.

13.) Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pfropfung in einem Extruder ausführt.

14.) Verfahren zum Verkleben zweier Stoffe miteinander, dadurch gekennzeichnet, daß man

- A) auf ein  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Polyolefin 1 bis 20 Gew.-% einer  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Mono- oder Polycarbonsäure oder

2316614

- ein Derivat derselben aufpfropft,
- B) aus dem gepfropften Polymeren einen Formkörper herstellt,
  - C) den Formkörper zwischen die zwei Stoffe einführt, und
  - D) die beiden Stoffe unter geeignetem Druck erwärmt.
- 15.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eine Folie ist.
- 16.) Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein Gewebe ist.
- 17.) Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe Vliesstoffe enthält.

Für: Esso Research and Engineering Company



Dr. W. Beil  
Rechtsanwalt

309842/1098

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**